

**Carbon fiber rovings for reinforcement of concrete**

Patent Number: ☐ EP0604768

Publication date: 1994-07-06

Inventor(s): NAGATA YOSHIKAZU C O PETOCA LT (JP); TAKANO KATSUMI C O PETOCA LTD (JP); OHNO SADATOSHI C O TAKENAKA CO (JP); YONEZAWA TOSHIO C O TAKENAKA C (JP); IDA JUNICHI HIRABARI-JUTAKU - (JP); IWATA MASAKI (JP)

Applicant(s): PETOCA LTD (JP); TAKENAKA CORP (JP)

Requested Patent: ☐ JP6166554

Application Number: EP19930119109 19931126

Priority Number (s): JP19920318305 19921127

IPC Classification: C04B20/10 ; D01F11/14

EC Classification: D01F11/14 ; C04B20/10B4F

Equivalents: DE69311523D, DE69311523T, JP2756069B2

**Abstract**

Carbon fiber rovings for reinforcement of concrete are here disclosed which are obtained by sizing, with a sizing agent, selected from the group consisting of ester oils, polyethylene glycols and polyether ester, strands each consisting of 100 to 1,000 mono-filaments of mesophase pitch-based carbon fibers, and then bundling the thus sized 5 to 100 strands into one roving. The carbon fibers of the present invention are excellent in adhesive properties to cement, process passage properties through a direct spray gun, and bundling properties. Hence, they are suitable for a direct spray method.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 6 6 5 5 4

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 6 月 1 4 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C04B 14/38

A

D01F 11/14

D06M 15/27

15/507

15/53

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平 4 - 3 1 8 3 0 5

(22) 出願日

平成 4 年 (1992) 1 1 月 2 7 日

(71) 出願人 0 0 0 1 3 7 0 3 0

株式会社ベトカ

東京都千代田区紀尾井町 3 番 6 号

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 6 2 1

株式会社竹中工務店

大阪府大阪市中央区本町 4 丁目 1 番 1 3 号

(71) 出願人 0 0 0 2 1 9 5 9 8

東海コンクリート工業株式会社

愛知県名古屋市港区潮風町 (十号地)

(72) 発明者 永田 芳和

茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 株式会  
社ベトカ内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンクリート補強用炭素繊維

(57) 【要約】

【目的】 セメントとの密着性に優れ、かつダイレクト  
スプレーガンに対する工程通過性がよい上、集束性が良  
好であって、ダイレクトスプレー工法に適したコンクリ  
ート補強用メソフェーズピッチ系炭素繊維を提供するこ  
と。

【構成】 メソフェーズピッチ系炭素繊維のモノフィラ  
メント 100 ~ 1000 本の集合体からなるストランド  
をサイジング剤によりサイジングし、このサイジングさ  
れたストランド 5 ~ 100 本を一つの集合体としてなる  
コンクリート補強用炭素繊維である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メソフェーズピッチ系炭素繊維のモノフィラメント100～1000本の集合体からなるストランドをサイジング剤によりサイジングし、このサイジングされたストランド5～100本を一つの集合体としたことを特徴とするコンクリート補強用炭素繊維。

【請求項2】 サイジング剤がエステルオイル系、ポリエチレングリコール系及びポリエーテルエステル系の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のコンクリート補強用炭素繊維。

【請求項3】 サイジング剤の塗布量が、炭素繊維に対して0.5～10重量%である請求項1又は2記載のコンクリート補強用炭素繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はコンクリート補強用炭素繊維、さらに詳しくは、セメントとの密着性に優れ、かつダイレクトスプレーガンに対する工程通過性がよく、しかも集束性が良好であって、特にダイレクトスプレー工法に適したコンクリート補強用のメソフェーズピッチ系炭素繊維に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、炭素繊維は高強度及び高弾性率を有し、かつ軽量であるなど、優れた特徴を有することから、例えば航空機部品、自動車部品、スポーツ用具などの種々の分野における素材、あるいは樹脂補強材やセメント補強材などとして著しく需要が伸びている。この炭素繊維はポリアクリロニトリル系（PAN系）炭素繊維とピッチ系炭素繊維とに大別することができ、前者のPAN系炭素繊維は、ポリアクリロニトリルを原料とする高性能（HP）グレードのものであって、通常高強度及び中程度の弾性率を有している。しかしながら、このPAN系炭素繊維においては、アクリロニトリル繊維は原料として高価である上に、炭素繊維収率が45%以下と極めて悪く、かつ湿式紡糸法で生産されるため、フィラメント数の少ないストランドの製造は工程が煩雑であって、製造コストが高つくのを免れないという欠点がある。

【0003】 一方、ピッチ系炭素繊維は石油系ピッチ又はコールタール系ピッチなどを原料とするものであって、原料ピッチが安価で、かつ豊富に入手できる上、炭素繊維収率が高いというメリットがある。また物性を改良するために、種々研究がなされ、最近では光学的異方性相を含むメソフェーズ（液晶）ピッチや、ネオメソフェーズピッチ、プリメソフェーズピッチ、潜在的異方性ピッチなどから強度及び弾性率の高い高性能（HP）炭素繊維を得ることに成功している。なお、光学的等方性ピッチからは、通常強度及び弾性率の低い汎用（GP）炭素繊維しか得られない。ところで、セメント類の水硬性粉体を用いた混練物は各種の建築材料や土木材料など

に広く用いられている。このような混練物を補強し、亀裂発生を防止するため、従来繊維材料を配合することが行われてきた。しかしながら、補強繊維として石綿を用いることは発がん性の点から好ましくなく、また、ガラス繊維は耐アルカリ性に劣るため、セメント中においてガラス繊維自体の強度が劣化するという欠点を有している。そのため、各種の有機繊維や耐アルカリガラス繊維などが強化材として使用されているが、有機繊維では耐火性の点で問題があり、また、耐アルカリガラス繊維を用いてもセメントなどのアルカリ性環境下では、長期間使用すると強度が低下するという問題が生じる。そこで、耐熱性、耐薬品性に優れ、かつ高強度、高弾性率の炭素繊維が注目されている。

【0004】 しかしながら、炭素繊維をセメントに添加混合した場合、石綿やガラス繊維に比べてセメントへの付着性（あるいは密着性）が劣るため、補強材として十分な効果が発揮されないという問題がある。したがって、これまで炭素繊維のセメントに対する付着性を高め、得られる炭素繊維強化セメント材の強度を高めるべく種々の工夫がなされてきた。例えばエポキシ樹脂などの疎水性液体樹脂を含浸させた炭素繊維ストランドをセメント中に張設し、樹脂とセメントとを同時に硬化させる方法（特公昭58-19620号公報）、メチルセルロースなどの水溶性結合剤で相互に結着した炭素繊維をセメント中に一方あるいは交差する二方向に配向して配する方法（特開昭56-129657号公報）、アクリルエマルジョンなどの水溶性合成樹脂エマルジョンを含ませた炭素繊維シートを介してセメントスラリー層を重ね合わせる方法（特開昭58-223659号公報）、ハチエック式抄造法で強化セメント材を製造する際に繊維表面にポリアルキルアミノアクリレートなどのノニオン性、あるいはカチオン性高分子凝集剤を付着させる方法（特開昭60-81052号公報）、炭素繊維の表面にカチオン性ゴムラテックスを付着させたセメント補強用繊維材（特開昭62-108755号公報）などが提案されている。

【0005】 しかしながら、これらの従来技術は、使用する炭素繊維の形態に限定があったり、施工方法に限定があったり、対象セメント種が制限されたり、あるいはセメントに対する付着性が充分でないなどの問題を有し、必ずしも十分に満足しうるものではない。ところで、最近、各種繊維を強化材とするコンクリート複合体の製造において、より長い繊維（25～30mm以上）を用いることができ、力学的特性を充分に発揮できるダイレクトスプレー法が注目され、実用化されている。このダイレクトスプレー法を適用する場合、補強用炭素繊維は、セメントに対する密着性が良好であるとともに、ダイレクトスプレーガンに対する工程通過性に優れる、すなわち炭素繊維と金属との摩擦性が低く、滑りやすいことが重要である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、セメントとの密着性に優れ、かつダイレクトスプレーガンに対する工程通過性がよく、しかも集束性が良好であって、特にダイレクトスプレー工法に適したコンクリート補強用のメソフェーズピッチ系炭素繊維を提供することを目的となされたものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有するコンクリート補強用のメソフェーズピッチ系炭素繊維を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の本数のメソフェーズピッチ系炭素繊維モノフィラメントからなるストランドをサイジング剤によりサイジングし、このサイジングされた特定の本数のストランドを一つの集合体としたものにより、その目的を達成していることを見出した。本発明は、このような知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、メソフェーズピッチ系炭素繊維のモノフィラメント100～1000本の集合体からなるストランドをサイジング剤によりサイジングし、このサイジングされたストランド5～100本を一つの集合体としたことを特徴とするコンクリート補強用炭素繊維を提供するものである。

【0008】本発明において、メソフェーズピッチ系炭素繊維として使用出来る原料ピッチ（紡糸用ピッチ）は石油系、石炭系のいずれであってもよく、また光学的異方性相を含むメソフェーズピッチをはじめ、ネオメソフェーズピッチ、プリメソフェーズピッチ及び潜在的異方性ピッチなどを用いることができる。また、石油系、石炭系原料ピッチの種類については特に制限はなく、例えば原油蒸留残渣油、流動接触分解（FCC）重質油、ナフサ分解残渣油、エチレンボトム油などの石油系ピッチ（重質油）、コールタール、石炭液化油などの石炭系ピッチ（重質油）を、ろ過、蒸留、水添、接触分解などの処理工程を経て調製されたものを用いることができる。

【0009】本発明において用いられるメソフェーズピッチ系炭素繊維は、上記紡糸用ピッチを従来公知の方法、例えば熔融法などを用い、糸径5～20μm程度の

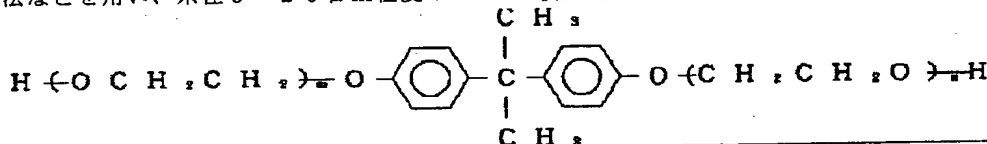
ピッチ繊維を紡糸したのち、酸素、酸素リッチガス、空気などの雰囲気下200～400℃程度の温度で不融化処理し、次いで窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、1000℃以上の温度において炭素化处理、さらに所望に応じ黒鉛化处理することにより、製造することができる。必要ならば、該炭素化处理に先だって、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、350～800℃の範囲の温度において予備炭素化处理を行ってもよい。このようにして得られたメソフェーズピッチ系炭素繊維はセメント複合体の物性面及びダイレクトスプレー工法の施工性から引張強度が150kgf/mm<sup>2</sup>以上で引張弾性率が10×10<sup>3</sup>kgf/mm<sup>2</sup>以上のものが好適である。

【0010】本発明においては、上記メソフェーズピッチ系炭素繊維のモノフィラメント100～500本の集合体からなるストランドをサイジング剤により、サイジングすることが必要である。該サイジング剤としては、セメントに対する密着性に優れ、かつダイレクトスプレーガンに対する工程通過性がよく、しかも集束性が良好なコンクリート補強用炭素繊維を与える点で、エステルオイル系、ポリエチレングリコール系及びポリエーテルエステル系のものが好適である。

【0011】該エステルオイル系サイジング剤としては、例えばオレイルオレート、ステアリルオレート、ラウリルオレート、オクチルオレート、2-エチルヘキシルオレート、イソトリデシルオレートなどのオレイン酸の脂肪族一価アルコールエステル、オレイルステアレート、オレイルパルミテート、オレイルラウレート、オレイルイソステアレート、オレイルオクタノエートなどのオレイルアルコールの一価脂肪酸エステルなどが好ましく挙げられる。また、ポリエチレングリコール系サイジング剤としては、例えばポリオキシアルキレンビスフェノールエーテルなどを好ましく挙げるができる。このポリオキシアルキレンビスフェノールエーテルの代表例としては、一般式

## 【0012】

## 【化1】



【0013】〔式中、m及びnはそれぞれ1～29の整数であり、かつm+n=30である。〕で表されるポリオキシエチレンビスフェノールエーテルを挙げることができる。一方、ポリエーテルエステル系サイジング剤としては、ジカルボン酸成分とグリコール成分を触媒の存在下で重縮合反応させたものを好ましく挙げることができる。このポリエーテルエステルは、ジメチルテレフタレートとアジピン酸エチレングリコールエステルとエチ

レングリコールとを重縮合させたものが例示される。これらのサイジング剤は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。上記サイジング剤の塗布方法については特に制限はなく、適当な溶剤に溶解した溶液又は水性媒体に乳化させたエマルジョンを調製し、これに、炭素繊維のモノフィラメント100～1000本の集合体からなるストランドを接触若しくは浸漬させたのち、従来公知の方法、例えば熱風乾燥、赤外線乾燥、

マイクロエーブ乾燥などの手段により、脱溶媒して炭素繊維の表面をサイジング剤で被覆する。ストランド1本当りのモノフィラメント数は、100本未満では、炭素繊維としての製造コストが極端に高くなり、また1000本を超えると製造が困難であり、かつセメントマトリックスの含浸性が劣り、補強効果が低下するので好ましくない。なお、製造の容易さからは500本以下が好ましい。サイジング剤の塗布量は炭素繊維に対して0.5~10重量%の範囲にあるのが望ましい。この量が0.5重量%未満では本発明の効果が充分に発揮されないし、10重量%を超えると集束が過度に強固になりセメント中の分散度が劣り、コンクリート複合体の物性が低下する傾向がみられる。

【0014】本発明においては、このようにしてサイジングされたストランド5~100本を一つの集合体（ローピング）として巻取ることにより、所望のコンクリート補強用炭素繊維が得られる。ストランドの集合体は、5本未満ではセメント複合体の生産が悪くコストが高くなり、また100本を超えるとダイレクトスプレー法におけるスプレーガンの通過性が悪くなり好ましくない。このようにして得られたコンクリート補強用のメソフェーズピッチ系炭素繊維は、セメントとの密着性に優れ、かつ金属との摩擦性が低く、滑りやすいため、ダイレクトスプレーガンに対する工程通過性がよい上、集束性が良好であって、特にダイレクトスプレー工法に適している。

【0015】上記コンクリート補強用炭素繊維を含有させてなるコンクリート複合体を成形する場合、ダイレクトスプレー工法が好ましく用いられる。このダイレクトスプレー工法は、炭素繊維のローピングを連続的に切断しながら圧縮空気ガンのノズルより吹き出し、同時に他のノズルより吹き出すセメントスラリーと一緒に吹きつけて成形する方法である。

【0016】この際用いられるセメントスラリーについては特に制限はなく、従来炭素繊維強化コンクリート複合体の製造において慣用されているものを使用することができる。該セメントスラリーとしては、例えばポルトランドセメント、高炉セメント、アルミナセメントなどの水硬性セメントに、砂、ケイ砂、パーライト、ひる石、シラスバルーン、フライアッシュ、超微粉シリカなどの骨材と、分散剤、減水剤、膨張剤、消泡剤などの混和剤などを配合し、水を加えて混合スラリー化したものを挙げることができる。スラリー中の水/セメント比や、骨材/セメント比などの配合比率は、使用する炭素繊維の形態や製造するコンクリート複合体の成形性、施工性に応じて適宜選ばれる。このようにして得られた未硬化の成形体は、その後周知の水中養生、気中養生、蒸気養生、高温高圧養生などの方法により養生し、固化して炭素繊維強化コンクリート複合体を製造することができる。このようにして得られたコンクリート複合体は、

その曲げ強度が通常 $300 \text{ kgf/cm}^2$ 以上と高いものであって、建築・土木分野における種々の用途に好適に用いられる。

【0017】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

ステアリルオレート濃度4wt%のエマルジョン水溶液を調製し、この溶液中に、ストランド引張弾性率 $21 \times 10^4 \text{ kgf/mm}^2$ 及び引張強度 $216 \text{ kgf/mm}^2$ を有するモノフィラメント数250のメソフェーズピッチ系炭素繊維を浸漬したのち乾燥し、さらにこのストランドを30本合糸することにより、サイジング剤が1.0wt%塗布されたコンクリート補強用の炭素繊維束を作成した。一方、セメント/砂重量比1.33、水/セメント重量比0.35及びセメント混和剤/セメント重量比0.008のセメントモルタルを調製した。ダイレクトスプレー法で用いられるスプレーガンにより、上記のコンクリート補強用の炭素繊維束を長さ25mmに切断しながら、上記セメントモルタルと同時に吹き付け、炭素繊維強化セメントコンクリート成形体を得た。この際、炭素繊維の供給量が3vol%になるように調整した。この成形体を室温材齢7日で長さ250mm、幅50mm、厚さ10mmの曲げ試験用の供試体に切出し、支点間距離200mmで3点曲げ試験を行なった。その結果、曲げ強度は $345 \text{ kgf/cm}^2$ であった。また、同じ成形体を室温材齢28日で同様に試験したところ、曲げ強度は $365 \text{ kgf/cm}^2$ であった。

#### 【0018】実施例2

分子量1500のビスフェノールAのエチレンオキシド付加物の濃度が4wt%のエマルジョン水溶液を調製し、この溶液中に、実施例1と同様のストランド引張弾性率 $21 \times 10^4 \text{ kgf/mm}^2$ 及び引張強度 $216 \text{ kgf/mm}^2$ を有するメソフェーズピッチ系炭素繊維のストランド（モノフィラメント数150本）を浸漬したのち、乾燥し、さらにこのストランドを30本合糸することにより、サイジング剤が1.0wt%塗布されたコンクリート補強用炭素繊維束を作成した。一方、セメント/砂重量比1.33、水/セメント重量比0.35及びセメント混和剤/セメント重量比0.008のセメントモルタルを調製した。以下、実施例1と同様にして実施した。その結果、室温材齢7日のものの曲げ強度は $325 \text{ kgf/cm}^2$ であった。

#### 【0019】実施例3

ジメチルテレフタレート（0.20モル比）、アジピン酸エチレングリコールエステル（0.78モル比）、5-スルホンソーダイソフタルジメチル（0.02モル比）、ポリエチレングリコール（0.15モル比）と過剰のエチレングリコールとを触媒の存在下で重縮合反応させて得た分子量8,000~12,000のポリエーテルエステル

を 2 w t % 含むエマルジョン水溶液を調製し、この溶液中に、実施例 1 と同様のストランド引張弾性率  $21 \times 10^3 \text{ kgf/mm}^2$  及び引張強度  $216 \text{ kgf/mm}^2$  を有するメソフェーズピッチ系炭素繊維のストランド（モノフィラメント数 150 本）を浸漬したのち、乾燥し、さらにこのストランドを 30 本合糸することにより、サイジング剤が 1.0 w t % 塗布されたコンクリート補強用炭素繊維束を作成した。一方、セメント/砂重量比 1.33、水/セメント重量比 0.35 及びセメント混和剤/セメント重量比 0.008 のセメントモルタルを調製した。以下、実施例 1 と同様にして実施した。その結果、室温材齢 7 日のものの曲げ強度は  $315 \text{ kgf/cm}$

$\text{m}^2$  であり、室温材齢 28 日のものの曲げ強度は  $330 \text{ kgf/cm}^2$  であった。

【0020】

【発明の効果】本発明のコンクリート補強用のメソフェーズピッチ系炭素繊維は、セメントとの密着性に優れ、かつダイレクトスプレーガンに対する工程通過性がよく、しかも集束性が良好であって、特にダイレクトスプレー工法に適している。また、このコンクリート補強用炭素繊維を含有するコンクリート複合体は曲げ強度が高く、建築・土木分野における種々の用途に好適に用いられる。

# フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// D06M101:40

D06M 15/53

15/27

15/507

- (72)発明者 高野 勝美  
茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 株式会社  
社ベトカ内
- (72)発明者 大野 定俊  
大阪府南河内郡美原町木材通 3 - 1 - 8  
株式会社竹中工務店技術研究所大阪支所内
- (72)発明者 米澤 敏男  
東京都江東区南砂 2 - 5 - 14 株式会社  
竹中工務店技術研究所内
- (72)発明者 位田 淳一  
愛知県名古屋市天白区原 5 丁目 2 1 0 1 番  
地
- (72)発明者 岩田 正樹  
愛知県名古屋市港区辰巳町 2 9 - 1 1